

PAT-NO: JP359045349A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59045349 A

TITLE: POLYETHER ESTER ELASTOMER COMPOSITION

PUBN-DATE: March 14, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KURATSUJI, TAKATOSHI

ASANO, TAKAMASA

OKAMOTO, ICHIRO

OWAKI, SHINJI

HORI, KIKUO

INT-CL (IPC): C08L067/02, C08K003/00

US-CL-CURRENT: 524/605

ABSTRACT:

PURPOSE: To prepare a composition giving an elastic yarn having low permanent set and excellent elastic properties, by adding a nucleating agent and inorganic fine powder uninfluential to the crystallinity to a polyether ester block copolymer.

CONSTITUTION: 100pts.wt. of a polyether ester block copolymer elastomer containing an aromatic polyester as the hard segment and a polyether as the soft segment (the ratio of the hard segment to the soft segment is preferably 15/85 \sim 50/50) is compounded with 0.05 \sim 5pts.wt., preferably 0.1 \sim 3pts.wt. of a nucleating agent and 0.01 \sim 15pts.wt., preferably 0.5 \sim 10pts.wt. of inorganic fine powder uninfluential to the crystallinity of the polymer. The inorganic fine powder is preferably the one having lubricating effect, e.g. titanium oxide, etc. having a particle diameter of about 0.1 \sim 10 μ .

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

----- KWIC -----

Abstract Text - FPAR (2):

CONSTITUTION: 100pts.wt. of a polyether ester block copolymer elastomer containing an aromatic polyester as the hard segment and a polyether as the soft segment (the ratio of the hard segment to the soft segment is preferably 15/85 \sim ; 50/50) is compounded with 0.05 \sim ;5pts.wt., preferably 0.1 \sim ;3pts.wt. of a nucleating agent and 0.01 \sim ;15pts.wt., preferably 0.5 \sim ;10pts.wt. of inorganic fine powder uninfluent to the crystallinity of the polymer. The inorganic fine powder is preferably the one having lubricating effect, e.g. titanium oxide, etc. having a particle diameter of about 0.1 \sim ;10 μ ;

Title of Patent Publication - TTL (1):

POLYETHER ESTER ELASTOMER COMPOSITION

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—45349

⑪ Int. Cl.³
C 08 L 67/02
C 08 K 3/00

識別記号

庁内整理番号
6911—4 J
7342—4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)3月14日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ ポリエーテルエステル弾性体組成物

①特 願 昭57—155840
②出 願 昭57(1982)9月9日
⑦発 明 者 倉辻孝俊
松山市土居田町779—12
⑧発 明 者 浅野隆正
松山市高岡町714—7
⑨発 明 者 岡本一郎

松山市南吉田町2750—1
⑩発 明 者 大脇新次
松山市南吉田町2750—1
⑪発 明 者 堀紀久雄
松山市和気町2丁目746—27
⑫出 願 人 帝人株式会社
大阪市東区南本町1丁目11番地
⑬代 理 人 弁理士 前田純博

明 細 書

1. 発明の名称

ポリエーテルエステル弾性体組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) 芳香族ポリエステルをハードセグメントとし、ポリエーテルをソフトセグメントとするポリエーテルエステルブロック共重合弾性体に (a) 結晶核剤及び (b) 結晶化度に影響を与えない無機微粉末を配合してなるポリエーテルエステル弾性体組成物。
- (2) 結晶核剤の配合量が、ポリエーテルエステルブロック共重合弾性体100重量部に対して0.05～5重量部である特許請求の範囲第1項記載のポリエーテルエステル弾性体組成物。
- (3) 無機微粉末の配合量がポリエーテルエステルブロック共重合弾性体100重量部に対して0.01～15重量部である特許請求の範囲第1項又は第2項記載のポリエーテルエス

テル弾性体組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は弾性組成物に関し、その目的とするところは永久歪が少なく弾性的性能のすぐれた弾性系の製造に適した弾性体を提供するにある。

従来から弾性系としてはゴム、ポリウレタン等が使用されているが、これらは弾性回復という点ではすぐれた特性を示すが、反面伸びすぎるとか耐熱性、耐水性等に関係があつた。

他方、樹脂用途としてポリエーテルエステルタイプの弾性体が近年になつて使用された。このポリマーは系にした場合、伸張回復率においては、ポリウレタンには及ばないが低伸張領域においては比較的良好的回復性を示し、又溶融紡糸できるメリットもある。このポリエーテルエステルタイプの弾性系は、ポリウレタンが水素結合によるのに対して、ハードセグメントの結晶の凝聚力で分子を結びとめているため粘合力が必ずしも十分でなく、製糸工程で受ける外力によつて弾性的性能が左右さ

れやすい欠点がある。

本発明者らに、かかる問題を除去すべく、鋭意検討の結果本発明に到達した。

即ち本発明は、芳香族ポリエステルをハードセグメントとし、ポリエーテルをソフトセグメントとするポリエーテルエステルブロック共重合体中に(a)結晶核剤及び(b)結晶化度に影響を与えない無機微粉末を配合してなるポリエーテルエステル弾性体組成物である。

本発明において、ポリエーテルエステルブロック共重合体のハードセグメントを構成する「芳香族ポリエステル」とは芳香族ジカルボン酸を主たる酸成分とし脂肪族グリコールを主たるグリコール成分とするポリエステルを言う。ここで「主たる」とは通常70モル%以上、好ましくは80モル%以上を指す。

「芳香族ジカルボン酸」としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン

酸、ジフェニルケトンジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸等が例示され、全酸成分の80モル%以上は同一の酸から成ることが好ましい。

「脂肪族グリコール」としては、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール等が例示され、全グリコール成分の80モル%以上は同一のグリコールからなることが好ましい。

これらのうち、エチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコールが好ましく、テトラメチレングリコールが特に好ましい。

本発明においてポリエーテルエステルブロック共重合体のソフトセグメントを構成する「ポリエーテル」とは、前記例示した脂肪族グリコールの重合体を意味し、具体的にはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、或いはこれらの

共重合体等が例示される。

ポリエーテルの分子重として4500～6000が好ましく用いられ、800～3000が特に好ましい。

ポリエーテルエステルブロック共重合体のハードセグメント/ソフトセグメントの比率は、要求する性能によつて任意に変更しうるが、通常は重量基準で10/90～90/10、好ましくは15/85～50/50が用いられる。

又、該ポリエーテルエステルブロック共重合体の配合度は、要求する性能によつて任意に設定しうるが、通常はオルソクロロフェノール剤を35じで測定した還元比精度として1.0～2.5近辺のものが使用される。

該ポリエーテルエステルブロック共重合体は、通常の共重合ポリエステルの製造法にならつて製造しうる。具体的には、芳香族ジカルボン酸及び/又はそのアルキルエステルと脂肪族グリコール及びポリエーテルを反応槽に入れ、触媒の存在下又は不存在下で直接エステル化或いは

エステル交換反応し、更に高真空中で縮合反応を行なつて所望の重合度まで上げる方法である。ポリエーテルは、場合によつては重合初期に添加しても共重合しうることもあり、添加時期は任意である。

該ポリエーテルエステルブロック共重合体には、通常のポリエステルと同じく、触媒剤、顔料、例えばカーボンブラック等、酸化防止剤、例えばヒンダードフェノール化合物、ヒンダードアミン化合物等、紫外線吸収剤、例えばベンゾフェノン化合物、ベンゾトリアゾール化合物、サリシレート化合物等を含んでいても何らさしつかえない。

本発明に用いる(a)結晶核剤としては、通常の有機核剤、無機核剤が挙げられる。具体的には安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、パルミチン酸ナトリウム、ミリスチン酸ナトリウム、モンタン酸ナトリウム、アセチルアセトン

ナトリウム、タルク、炭石、~~炭酸カルシウム~~等が例示されるが、これらに限定されるものではない。好ましい結晶核剤は、ハードセグメントを構成する芳香族ポリエステルによつて異なる。例えば芳香族ポリエステルがポリエチレンテレフタレートの場合にはモンタン酸ナトリウム、ポリブタレンテレフタレートの場合にはタルク、ステアリン酸カルシウムが比較的好ましく用いられる。

平均粒径は任意であるが、 μ として用いる場合は 10μ 以下が好ましい。

結晶核剤の量としては結晶化促進効果をもたらすに充分な量であればよい。具体的にポリエーテルエステルブロック共重合体に対して、 $0.05 \sim 5.0$ 重量部が通常用いられ、好ましくは $0.1 \sim 3$ 重量部である。

本発明に用いる(b)結晶化度に影響を与えない無機微粉末とは、例えばサイリクレー、カオリン、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、酸化チタンなどの結晶核剤効果をもつものが有効で

る。

もう一方の無機微粉末の及ぼす効果は、明確には判明していないが、発明者の理解するとするは以下の通りである。無機微粉末を配合されたポリエーテルエステルブロック共重合物が伸長をうけた場合、理想的な状態では、無機微粉末とポリエーテルエステルブロック共重合物の界面には空隙が生じないが、通常の場合は、この間の経路は十分でなく伸長時に空隙を生じ、時に、粘着性の無機微粉末程度大きくなると考えられる。

この空隙は一般的にはゴムの場合のカーボンブラックに代替される充填剤と逆の効果すなわち、初期のヤング係数を成り立たせる効果があると考えられている。つまり伸長に対して、より引つ張りやすく、一般に知られている弾性回復と弾性率の逆相関現象を呈し、弾性が向上すると考えられる。したがって、ポリエーテルエステルブロック共重合物と無機微粉末の組合せが重要であるが、一般的には粘着効果のある無機微

あるが、これらに限定されるものではない。

これらの無機微粉末の配合量はポリエーテルエステルブロック共重合弾性体 100 重量部に対して $0.01 \sim 15$ 重量部、好ましくは $0.5 \sim 10$ 重量部である。また無機微粉末の粒径は、通常の製糸工程でトラブルを引き起こさない程度のものであれば任意であるが、 $0.1 \sim 10\mu$ 程度のものが好ましい。粒径が大きすぎると紡糸時のバック圧力の上昇、糸切れが起こりやすく、逆に小さすぎると、無機微粉末の量を増加しないと期待する効果が得られないが、工程の安定化をとるか、物性の向上をとるかの選択は任意で可能である。したがって無機微粉末の粒径と量は、目的とする弾性糸の用途、デニールによつて選定ができる。

本発明の結晶核剤の及ぼす効果は、ポリエーテルエステルブロック共重合体のハードセグメントの結晶化度を高めることにより、結晶の集束力を向上させ、ひいては、ソフトセグメントのエントロピー弾性の発現を把握するものであ

粉末が効果的とされる。

以上のハードセグメントの結晶化度を高くし、結晶の集束力をupさせ瞬間弾性回復を高く、永久変を小さくする結晶核剤の効果と充填剤としての無機微粉末による空隙効果によるソフトセグメントへの非晶化の効果は、相反するものでもなく、同一のものでもない。すなわち2つの効果には、厳密な意味ではないが、加減性が成立すると思われる。

また本発明による弾性糸は、ポリウレタン弾性糸には μ 及ばないが、 100μ 以下の低伸長下では比較的良好的な伸長回復性を示す。

ポリウレタン弾性糸は、後加工時むしろ伸びすぎるといふ欠点を有しているが、中弾性ストレンチ分野では、本発明による弾性糸の方が後加工性良好である。また従来のものより摩擦抵抗が小さいためガイド類とのすべりなど後加工工程でのひつかかり等による張力変動が少ない。

以下実施例挙げて本発明を具体的に説明する。

なお実施例中の部は重量部であり、製品系の性能は下記に示す方法で測定した。またポリマーの還元粘度はポリマーの0.4 g/100 ml オルソクロロフェノール溶液の35℃における溶液粘度から算出したものである。

又、弾性系の各性能は下記方法によつて測定した。

1. 伸長回復性

(1) 瞬間伸長回復率

試料10 cmに、50%又は100%伸長するに対応する荷重をかけて、素早く50%又は100%伸長させ、5秒後に荷重を取り除き素早く試料の長さ l' cmを測みとり、次式により算出する。

$$\text{瞬間伸長回復率} = \frac{10 - (l' - 10)}{10} \times 100 (\%)$$

(2) 伸長弾性率

JIS L 1073(1977) 合成繊維糸試験法の伸長弾性率B法に定められた測定方法により10%、50%又は100%伸長時の伸

長弾性率で示す。

(3) 長時間伸長回復率

長さ10 cmの試料に、100%伸長するに相当する荷重をかけて4時間放置し(このときの試料長 l cm)、次に荷重を取り除いて4時間放置後の試料長 l' cmを測定し、次式によつて算出する。

$$\text{長時間伸長回復率} = \frac{l - l'}{10} \times 100 (\%)$$

2. 永久歪

長時間伸長回復率の測定時において、

$$\text{永久歪} = \frac{l' - 10}{10} \times 100 (\%)$$

3. 結晶化度

第1、2表に示した条件で得られた弾性体組成物の芳香族ポリエステル部分の結晶化度をX線より算出した。

実施例1～5、比較例1～4

ジメチルテレフタレート167.3部、テトラメ

チレンジグリコール105部、数平均分子重2000のポリテトラメチレンジグリコール325部、テトラブチルチタネート0.35部、ペンタエリスリトール0.5部を反応機に仕込み内温170℃でエステル交換反応を行なった。理論量の70%のメタノールが溜出した時点で第1表に示す結晶核剤と無機微粉末を所定量添加した。(実際には20%のテトラメチレンジグリコールスラリーとして添加した。)その後、水を昇温し、減圧に引き始め約30分かけて30 mmHgとし、更に30分かけて3 mmHgとして以後1 mmHgの真空で内温245℃で240分反応を行なった。得られたポリマーの性能を第1表に掲げた。このようにして得られたポリマーを乾燥機270℃で溶解し吐出量20 g/mm、紡速1100 m/mmで撚取った。一部後処理を実施したものを含めて糸の物性を第1表に示した。

第 一 表

	結 晶 核 剤		無機微粉末		ポリマー 還元 比 粘 度	処 理 条 件		瞬間弾性回復率(%)					長時間 伸 縮 率 (%)	永 久 伸 縮 (%)	結晶化率 (%)
	化合物	添加量 (部)	化合物	添加量 (物)		熱処理 (85℃/1時間)	冷延伸 (DR1.5)	50% 伸 長 時	100% 伸 長 時	10% 伸 長 時	50% 伸 長 時	100% 伸 長 時			
比較例1	ステアリン酸Ca	5.0	—	—	1.98	無	無	96.0	92.0	100	87.9	78.7	156.9	21.0	39.0
" 2	—	—	酸化チタン	10.0	1.96	"	"	99.0	89.0	"	92.0	71.9	150.0	39.0	23.0
実施例1	ステアリン酸Ca	5.0	酸化チタン	10.0	1.98	"	"	99.0	93.0	"	92.0	80.1	145.0	23.0	38.0
" 2	"	1.5	"	10.0	2.01	"	"	"	"	"	92.0	81.7	141.0	21.0	33.0
" 3	"	5.0	"	15.0	2.05	有	有	"	95.0	"	95.0	83.4	135.0	20.0	45.0
比較例3	タルク	2.5	—	—	2.00	無	無	94.0	91.0	"	86.6	77.0	155.0	30.0	32.0
" 4	—	—	ゼイナクレイ	5.0	1.99	"	"	98.0	87.1	"	88.5	85.0	173.3	47.0	23.0
実施例4	タルク	2.5	ゼイナクレイ	5.0	2.00	"	"	96.0	91.5	"	90.1	78.0	150.0	44.0	32.0
" 5	"	"	"	"	2.00	有	有	98.0	94.3	"	92.0	79.5	139.0	40.0	43.0

実施例6, 7, 比較例5~8

実施例のポリテトラメチレングリコールの代りに数平均分子量3000のポリエチレングリコール325部を用い、また結晶核剤、無機微粉末は第2表に示した通りのポリマーを製造し、製糸した。

又、同様にサトラメチレングリコールの代りにエチレングリコール101.7部を用い、結晶核剤、無機微粉末は第2表に示した通りのポリマーを製造し、製糸した。

以上の繊維特性を第2表に示した。

第 2 表

	ポリマー組成		結 晶 核 剤		無 機 微 粉 末		ポリマー 濃 度	瞬間伸長回復率(%)		伸 長 弾 性 率 (%)					長時間 伸 長 回復率 (%)	永久変 (%)	結晶化度 (%)
	ハード セグメント	ソフト セグメント	化 合 物	添 加 量	化 合 物	添 加 量		50% 伸長時	100% 伸長時	10% 伸長時	50% 伸長時	100% 伸長時					
比較例5	PBT	PEG	ステアリン酸Ca	1.5	—	—	1.50	93.0	89.0	100	73.3	64.2	188.0	41.0	31.0		
# 6	#	#	—	—	マイナクレイ	5.0	1.49	95.5	86.0	99	79.1	69.7	155.0	42.0	25.0		
実施例6	#	#	ステアリン酸Ca	1.5	#	5.0	1.53	95.8	89.8	100	79.5	68.9	149.0	40.0	32.0		
比較例7	PET	PTMG	—	—	炭酸Ca	5.0	1.20	95.1	81.5	99	78.9	68.4	156.0	49.0	10以下		
# 8	#	#	エンタン酸Na	2.5	—	—	1.20	90.0	88.0	100	74.0	65.5	143.0	45.0	22.0		
実施例7	#	#	#	2.5	炭酸Ca	5.0	1.22	95.3	88.4	100	79.0	69.3	141.0	43.0	13.0		